

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-309751  
(43)Date of publication of application : 07.11.2000

---

(51)Int.Cl.

C09D183/04  
C09D183/02  
H01L 21/312

---

(21)Application number : 11-118952  
(22)Date of filing : 27.04.1999

(71)Applicant : JSR CORP  
(72)Inventor : NISHIKAWA MICHINORI  
YAMADA KINJI  
GOTO KOHEI

---

**(54) COMPOSITION FOR FORMING FILM AND MATERIAL FOR FORMING INSULATION FILM**

**(57)Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composition capable of forming a coating film excellent in thickness uniformity, hardness and dielectric properties by incorporating a specific alkoxysilane hydrolyzate and/or its condensate and a silane compound having a specified b.p. into the same.

**SOLUTION:** This composition contains (A) a hydrolyzate of a compound represented by the formula:  $R_1aSi(OR_2)_{4-a}$  and/or its condensate and (B) a silane compound having a b.p. of 300° C or higher under normal pressure. In the formula, R1 and R2 are each a monovalent organic group. Preferably, ingredient A is a condensate of hydrolyzate and has a wt. average mol.wt. of 800-100,000. Ingredient A takes a two-dimensional or three-dimensional structure as a base polymer for film formation. When applied to a substrate (e.g. a silicone wafer) e.g. by spin coating, the composition can fill the grooves among fine patterns and, when heated, undergoes the hydrolysis and condensation of ingredients A and B to form a high-mol.-wt. polyorganosilixane, thus forming a glassy or giant polymer film.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-309751  
(P2000-309751A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 J 0 3 8
183/02		183/02	5 F 0 6 8
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-118952

(22) 出願日 平成11年4月27日 (1999.4.27)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 西川 通則

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

(57) 【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として適当な、均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかも塗膜の表面硬度、誘電率特性などに優れた膜形成用組成物を提供すること。

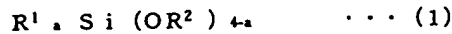
【解決手段】 (A) 一般式  $R^1 \cdot a \cdot Si(OR^2)_{4-a}$

( $R^1$  および  $R^2$  は同一でも異なってもよく、1価の有機基を示し、 $a$  は1~2の整数を表す。) で表される化合物の加水分解物および/または縮合物、ならびに

(B) 常圧での沸点が300℃以上であるシラン化合物、を含有する膜形成用組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物および/または縮合物、



( $R^1$  および  $R^2$  は同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $a$  は0~2の整数を表す。) ならびに (B) 常圧での沸点が300℃以上であるシラン化合物、を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (A) 成分(完全加水分解縮合物換算) 100重量部に対して、(B) 成分が1~80重量部である請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 請求項1記載の組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として適当な、均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかも塗膜の表面硬度が高く、誘電率特性などに優れた膜形成用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ( $SiO_2$ )膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるオルガノポリシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率でかつクラック耐性に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

【0003】 そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

【0004】 また、WO96/00758号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有

機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマアッシング性に優れたシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

【0005】 また、特開平3-20377号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存在化で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

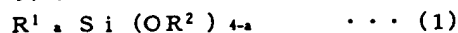
【0006】 しかし、上記のように、シラン化合物にチタンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合わせた場合、塗膜の均一性が優れず、さらに、塗膜の表面硬度などをバランスよく有するものではない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として適当な、均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかも塗膜の表面硬度、誘電率特性などに優れた膜形成用組成物を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 下記一般式(1)で表される化合物(以下「化合物(1)」ともいう)の加水分解物および/または縮合物(以下「(A) 成分」あるいは「加水分解縮合物」ともいう)、



( $R^1$  および  $R^2$  は同一でも異なってもよく、1価の有機基を示し、 $a$  は0~2の整数を表す。) ならびに (B) 常圧での沸点が300℃以上であるシラン化合物(以下「(B) 成分」ともいう)、を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関するものである。ここで、(A) 成分(完全加水分解縮合物換算) 100重量部に対して、(B) 成分が1~80重量部であることが好ましい。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明は、膜を形成するベースポリマーとして、化合物(1)の加水分解縮合物が二次元~三次元的な構造をとり、これに(B) シラン化合物が添加された組成物である。本発明の組成物を、浸漬またはスピコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布すると、例えば、微細パターン間の溝を十分に埋めることができ、加熱により、有機溶剤の除去と熱縮重合を行なうと、化合物(1)の加水分解縮合物と(B) シラン化合物とが加水分解・縮合することによ

り、高分子量を有するポリオルガノシロキサンを生成し、ガラス質または巨大高分子の膜を形成することができる。得られる膜は、密着性が良好で、平坦化に優れ、クラックの発生がない、厚膜の絶縁体を形成することができる。

【0010】ここで、上記加水分解物とは、上記化合物(1)に含まれる $R^2$  O-基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、上記縮合物は、化合物(1)の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0011】以下、本発明に用いられる(A)成分、(B)成分などについて説明し、次いで、本発明の組成物の調製方法について詳述する。

#### 【0012】(A)成分

上記一般式(1)で表される化合物(1)において、1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリンジル基などを挙げることができる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0013】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-iso-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-iso-プロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシ

シラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、sec-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-プロポキシシラン、フェニルトリ-iso-プロポキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-n-プロポキシシラン、ジメチルジ-iso-プロポキシシラン、ジメチルジ-n-ブトキシシラン、ジメチルジ-sec-ブトキシシラン、ジメチルジ-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ-n-プロポキシシラン、ジエチルジ-iso-プロポキシシラン、ジエチルジ-n-ブトキシシラン、ジエチルジ-sec-ブトキシシラン、ジエチルジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-

n-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-  
 n-プロボキシシラン、ジ-n-プロピルジ-is  
 o-プロボキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-ブ  
 トキシシラン、ジ-n-プロピルジ-sec-プトキ  
 シシラン、ジ-n-プロピルジ-tert-プトキシ  
 シラン、ジ-n-プロピルジ-フェノキシシラン、ジ  
 -iso-プロピルジメトキシシラン、ジ-iso-プ  
 ロピルジエトキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-  
 n-プロボキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-i  
 so-プロボキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-  
 n-プトキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-sec-  
 10 プトキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-tert-  
 プトキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-フェ  
 ノキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ  
 -n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-  
 n-プロボキシシラン、ジ-n-ブチルジ-is  
 o-プロボキシシラン、ジ-n-ブチルジ-n-プトキ  
 シシラン、ジ-n-ブチルジ-sec-プトキシシ  
 ラン、ジ-n-ブチルジ-tert-プトキシシラン、  
 ジ-n-ブチルジ-フェノキシシラン、ジ-sec-  
 20 プチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエト  
 キシシラン、ジ-sec-ブチルジ-n-プロボキシ  
 シラン、ジ-sec-ブチルジ-is  
 o-プロボキシシ  
 ラン、ジ-sec-ブチルジ-n-プトキシシラン、  
 ジ-sec-ブチルジ-sec-プトキシシラン、ジ  
 -sec-ブチルジ-tert-プトキシシラン、ジ  
 -sec-ブチルジ-フェノキシシラン、ジ-tert-  
 プチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ  
 エトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-n-プロ  
 ボキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-is  
 o-プ  
 30 ロボキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-n-プト  
 キシシラン、ジ-tert-ブチルジ-sec-プト  
 キシシラン、ジ-tert-ブチルジ-tert-プ  
 トキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-フェノキ  
 シラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジ  
 -エトキシシラン、ジフェニルジ-n-プロボキシ  
 シラン、ジフェニルジ-is  
 o-プロボキシシ  
 ラン、ジフェニルジ-n-プトキシシラン、ジフェニルジ-  
 sec-プトキシシラン、ジフェニルジ-tert-  
 40 プトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビ  
 ニルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメト  
 キシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、  
 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グ  
 リシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-トリフロ  
 プロピルトリメトキシシラン、γ-トリフロプロ  
 ビルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0014】好ましくは、テトラメトキシシラン、テ  
 ラエトキシシラン、テトラ-n-プロボキシシラン、テ  
 ラ-is  
 o-プロボキシシラン、テトラフェノキシシ  
 ラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシ  
 50

シラン、メチルトリ-n-プロボキシシラン、メチルト  
 リ-is  
 o-プロボキシシラン、エチルトリメトキシシ  
 ラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシ  
 シラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメト  
 キシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジ  
 メトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチル  
 ジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェ  
 ニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、  
 トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキ  
 シシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチル  
 モノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシラ  
 ン、トリフェニルモノエトキシシランである。これら  
 は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0015】化合物(1)の加水分解縮合物である

(A)成分は、あらかじめ、化合物(1)を加水分解、  
 縮合させたものを使用することができるが、本発明に用  
 いられる後記溶媒の存在下に、化合物(1)を混合し  
 て、さらに適量の水を添加することにより、化合物

(1)を加水分解・縮合させて、化合物(1)の加水分  
 10 解縮合物とすることが好ましい。(A)成分のポリスチ  
 レン換算の重量平均分子量(以下「Mw」ともいう)

は、好ましくは、800~100,000、さらに好ま  
 しくは、1,000~50,000である。

【0016】本発明において、(A)成分は、1種単独  
 であるいは2種以上を併用することができる。

【0017】(B)成分

(B)成分は、常圧での沸点が300℃以上であるシラ  
 ン化合物である。上記常圧での沸点が300℃以上であ  
 るシラン化合物としては、例えば、テトラフェノキシシ  
 ラン、テトラキス(メトキシエトキシ)シラン、テトラ  
 キス(エトキシエトキシ)シラン、テトラキス(n-プ  
 ロボキシエトキシ)シラン、テトラキス(is  
 o-プロ  
 30 ボキシエトキシ)シラン、テトラキス(n-プトキシ  
 エトキシ)シラン、テトラキス(sec-プトキシエトキ  
 シ)シラン、テトラキス(tert-プトキシエトキ  
 シ)シラン、テトラキス(フェニキシエトキシ)シラ  
 ン、テトラキス(メトキシ-n-プロボキシ)シラン、  
 テトラキス(エトキシ-n-プロボキシ)シラン、テトラ  
 キス(n-プロボキシ-n-プロボキシ)シラン、テト  
 ラキス(is  
 o-プロボキシ-n-プロボキシ)シ  
 ラン、テトラキス(n-プトキシ-n-プロボキシ)シラ  
 ン、テトラキス(sec-プトキシ-n-プロボキシ)  
 シラン、テトラキス(tert-プトキシ-n-プロボ  
 キシ)シラン、テトラキス(フェニキシ-n-プロボキ  
 シ)シラン、テトラキス(メトキシ-is  
 o-プロボ  
 キシ)シラン、テトラキス(エトキシ-is  
 o-プロボ  
 キシ)シラン、テトラキス(n-プロボキシ-is  
 o-プ  
 ロボキシ)シラン、テトラキス(is  
 o-プロボキシ-  
 is  
 o-プロボキシ)シラン、テトラキス(n-プトキ  
 シ-is  
 o-プロボキシ)シラン、テトラキス(sec  
 40

ーブトキシ-iso-プロボキシ) シラン、テトラキス  
 (tert-ブトキシ-iso-プロボキシ) シラン、  
 テトラキス (フェニキシ-iso-プロボキシ) シラ  
 ン、テトラキス (メトキシエトキシエトキシ) シラン、  
 テトラキス (エトキシエトキシエトキシ) シラン、テ  
 ラキス (n-プロボキシエトキシエトキシ) シラン、テ  
 ラキス (iso-プロボキシエトキシエトキシ) シラ  
 ン、テトラキス (n-ブトキシエトキシエトキシ) シラ  
 ン、テトラキス (sec-ブトキシエトキシエトキシ)  
 シラン、テトラキス (tert-ブトキシエトキシエト  
 キシ) シラン、テトラキス (2-エチルヘキシロキシ)  
 シラン、テトラキス (2-メタクリロキシエトキシ) シ  
 ラン、ヘキサ-n-プロボキシシロキサン、ヘキサヘキ  
 サ-iso-プロボキシシロキサン、ヘキサ-n-ブ  
 トキシシロキサン、ヘキサ-sec-ブトキシシロキサ  
 ン、ヘキサ-tert-ブトキシシロキサン、フェノキ  
 ジシロキサン、ヘキサ-n-プロボキシシラン、ヘキ  
 サヘキサ-iso-プロボキシシラン、ヘキサ-n-  
 ブトキシシラン、ヘキサ-sec-ブトキシシラン、ヘキサ-  
 tert-ブトキシシラン、ヘキサフェ  
 ノキシシランビス (ヘキサ-n-プロボキシシリル)  
 メタン、ビス (ヘキサ-iso-プロボキシ) メタン、  
 ビス (ヘキサ-n-ブトキシ) メタン、ビス (ヘキサ-  
 sec-ブトキシ) メタン、ビス (ヘキサ-tert-  
 ブトキシ) メタン、ビス (ヘキサフェノキシシリル) メ  
 タン、ビス (ヘキサエトキシシリル) エタン、ビス (ヘ  
 キサ-n-プロボキシシリル) エタン、ビス (ヘキサ-  
 iso-プロボキシ) エタン、ビス (ヘキサ-n-ブ  
 トキシ) エタン、ビス (ヘキサ-sec-ブトキシ) エタ  
 ン、ビス (ヘキサ-tert-ブトキシ) エタン、ビス  
 (ヘキサフェノキシシリル) エタン、1, 3, 5, 7-  
 テトラ-n-プロボキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチ  
 ルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ-  
 iso-プロボキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシ  
 クロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ-n-  
 ブトキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラ  
 シロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ-sec-ブトキ  
 シ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキ  
 サン、1, 3, 5, 7-テトラ-tert-ブトキシ-  
 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサ  
 ン、1, 3, 5, 7-テトラフェノキシ-1, 3, 5,  
 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3,  
 5, 7, 9-ペンタメトキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペン  
 タメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7,  
 9-ペンタエトキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチ  
 ルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペン  
 タ-n-プロボキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチ  
 ルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペン  
 タ-iso-プロボキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタ  
 メチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-

50 ペンター-n-ブトキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメ  
 チルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペ  
 ンター-sec-ブトキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタ  
 メチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-  
 ペンター-tert-ブトキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペン  
 タメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7,  
 9-ペンタフェノキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメ  
 チルシクロペンタシロキサン、ポリスチレン換算の重量  
 平均分子量400以上の、ポリメチルメトキシシロキサ  
 ン、ポリメチルエトキシシロキサン、ポリメチル-n-  
 プロボキシシロキサン、ポリメチル-iso-プロボキ  
 シシロキサン、ポリメチル-n-ブトキシシロキサン、  
 ポリメチル-sec-ブトキシシロキサン、ポリメチル-  
 tert-ブトキシシロキサン、ポリメチルフェノキ  
 シシロキサン、ポリスチレン換算の重量平均分子量40  
 0以上の、ポリビニルメトキシシロキサン、ポリビニル  
 エトキシシロキサン、ポリビニル-n-プロボキシシロ  
 キサン、ポリビニル-iso-プロボキシシロキサン、  
 ポリビニル-n-ブトキシシロキサン、ポリビニル-s  
 20 ec-ブトキシシロキサン、ポリビニル-tert-ブ  
 トキシシロキサン、ポリビニルフェノキシシロキサン、  
 ポリスチレン換算の重量分子量400以上の、ポリフェ  
 ニルメトキシシロキサン、ポリフェニルエトキシシロキ  
 サン、ポリフェニル-n-プロボキシシロキサン、ポリ  
 フェニル-iso-プロボキシシロキサン、ポリフェニ  
 ル-n-ブトキシシロキサン、ポリフェニル-sec-  
 ブトキシシロキサン、ポリフェニル-tert-ブトキ  
 シシロキサン、ポリフェニルフェノキシシロキサン、ポ  
 リスチレン換算の重量平均分子量400以上の、ポリジ  
 30 メトキシシロキサン、ポリジエトキシシロキサン、ポリ  
 ジ-n-プロボキシシロキサン、ポリジ-iso-プロ  
 ボキシシロキサン、ポリジ-n-ブトキシシロキサン、  
 ポリジ-sec-ブトキシシロキサン、ポリジ-ter  
 t-ブトキシシロキサン、ポリジフェノキシシロキサン  
 などを挙げることができる。

【0018】これらのシラン化合物のうち、好ましく  
 は、テトラフェノキシシラン、テトラキス (メトキシエ  
 トキシ) シラン、テトラキス (エトキシエトキシ) シラ  
 ン、テトラキス (n-プロボキシエトキシ) シラン、テ  
 40 ラキス (iso-プロボキシエトキシ) シラン、テト  
 ラキス (n-ブトキシエトキシ) シラン、テトラキス  
 (sec-ブトキシエトキシ) シラン、テトラキス (t  
 ert-ブトキシエトキシ) シラン、テトラキス (フェ  
 ニキシエトキシ) シラン、テトラキス (メトキシエトキ  
 シエトキシ) シラン、テトラキス (エトキシエトキシエ  
 トキシ) シラン、テトラキス (n-プロボキシエトキシ  
 エトキシ) シラン、テトラキス (iso-プロボキシエ  
 トキシエトキシ) シラン、テトラキス (n-ブトキシエ  
 トキシエトキシ) シラン、テトラキス (sec-ブトキ  
 シエトキシエトキシ) シラン、テトラキス (tert-

プトキシエトキシエトキシ) シラン、テトラキス(2-エチルヘキシロキシ) シラン、テトラキス(2-メタクリロキシエトキシ) シラン、ビス(ヘキサエトキシシリル) エタン、1, 3, 5, 7-テトラ-*n*-プロポキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ-*iso*-プロポキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ-*n*-プトキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ-*sec*-プトキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ-*tert*-プトキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラフェノキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメトキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタエトキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタ-*n*-プロポキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタ-*iso*-プロポキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタ-*n*-プトキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタ-*sec*-プトキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタ-*tert*-プトキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタフェノキシ-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、ポリスチレン換算重量平均分子量400以上の、ポリメチルメトキシシロキサン、ポリメチルエトキシシロキサン、ポリメチル-*n*-プロポキシシロキサン、ポリメチル-*iso*-プロポキシシロキサン、ポリメチル-*n*-プトキシシロキサン、ポリメチル-*sec*-プトキシシロキサン、ポリメチル-*tert*-プトキシシロキサン、ポリメチルフェノキシシロキサン、ポリジメトキシシロキサン、ポリジエトキシシロキサン、ポリジ-*n*-プロポキシシロキサン、ポリジ-*iso*-プロポキシシロキサンである。

【0019】上記(A)成分を構成する化合物(1)を加水分解、縮合させる際に、 $R^2$  O-で表される基1モル当たり、0.25~3モルの水を用いることが好ましく、0.3~2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.3~2.5モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下する恐れが少ないためである。

【0020】また、(A)成分を構成する化合物(1)を加水分解、縮合させる際には、触媒を使用してもよ

い。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート) チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート) チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート) チタン、トリ-*n*-プトキシ・モノ(アセチルアセトナート) チタン、トリ-*sec*-プトキシ・モノ(アセチルアセトナート) チタン、トリ-*t*-プトキシ・モノ(アセチルアセトナート) チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート) チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート) チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート) チタン、ジ-*n*-プトキシ・ビス(アセチルアセトナート) チタン、ジ-*sec*-プトキシ・ビス(アセチルアセトナート) チタン、ジ-*t*-プトキシ・ビス(アセチルアセトナート) チタン、モノエドキシ・トリス(アセチルアセトナート) チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート) チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート) チタン、モノ-*n*-プトキシ・トリス(アセチルアセトナート) チタン、モノ-*sec*-プトキシ・トリス(アセチルアセトナート) チタン、モノ-*t*-プトキシ・トリス(アセチルアセトナート) チタン、テトラキス(アセチルアセトナート) チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*n*-プトキシ・モノ(エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*sec*-プトキシ・モノ(エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*t*-プトキシ・モノ(エチルアセトアセテート) チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*n*-プトキシ・ビス(エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*sec*-プトキシ・ビス(エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*t*-プトキシ・ビス(エチルアセトアセテート) チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-プトキシ・トリス(エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*sec*-プトキシ・トリス(エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*t*-プトキシ・トリス(エチルアセトアセテート) チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート) チタン、モノ(アセチルアセトナート) トリス(エチルアセトアセテート) チタン、ビス(アセチルアセトナート) ビス(エチルアセトアセテート) チタン、トリス(アセチルアセトナート) モノ(エチルアセトアセテート) チタン

などのチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（ア

セチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；などを挙げるができる。

【0021】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げるができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げるができる。

【0022】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドなどを挙げるができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げるができる。

【0023】これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくはチタンキレート化合物、有機酸を挙げるができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0024】上記触媒の使用量は、(A)成分を構成する化合物(1)100重量部に対して、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。

【0025】本発明の膜形成用組成物は、(A)成分および(B)成分を有機溶剤に溶解または分散してなる。本発明に使用する有機溶剤としては、例えば、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、n-ヘプタン、イソヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン



ン、*n*-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、イソアミルアルコール、2-メチルブタノール、*sec*-アミルアルコール、*t*-アミルアルコール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキシルアルコール、2-エチルブタノール、2-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, ヘキサジオール-2, 5, ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサジオール-1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジイソブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2-ヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレン

グリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸-*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-*sec*-ブチル、酢酸-*n*-ペンチル、酢酸-*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸-*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-*n*-ブチル、プロピオン酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸-*n*-ブチル、乳酸-*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフエン、テトラヒドロチオフエン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0026】本発明の膜形成用組成物は、上記の有機溶剤を含有するが、(A)成分を構成する化合物(1)を加水分解および/または縮合する際に、同様な溶剤を使用することができる。

【0027】具体的には、(A)成分を構成する化合物(1)を溶解させた有機溶剤中に、水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、触媒は、有機溶剤中に予め

添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0～100℃、好ましくは15～80℃である。

【0028】また、膜形成用組成物を構成するにあたり、組成物中に、沸点100℃以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100℃以下のアルコールは、上記化合物(1)の加水分解および/またはその縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などにより除去することが好ましい。

【0029】本発明の膜形成用組成物における(A)成分と(B)成分の使用割合は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対して、(B)成分が1～80重量部、より好ましくは1～60重量部である。(B)成分の含有量が1～80重量部であると組成物の保存安定性がよりよくなる。なお、本発明において完全加水分解縮合物とは、化合物(1)中のOR<sup>2</sup>で表される基が100%加水分解してOH基となり、完全に縮合したものを示す。

【0030】本発明の膜形成用組成物には、さらに下記のような成分を添加してもよい。

#### 【0031】β-ジケトン

β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどの1種または2種以上である。本発明において、膜形成用組成物中のβ-ジケトン含有量は、全溶剤の1～50重量%、好ましくは3～30重量%とすることが好ましい。このような範囲でβ-ジケトンを添加すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成用組成物の塗膜均一性などの特性が低下する恐れが少ない。

#### 【0032】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を上記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30μm、好ましくは10～20μm、固形分濃度が10～40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアル

ミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリレート化合物、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキサイド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることができる。本発明で得られる膜形成用組成物において、この組成物中のナトリウム含量を20ppb以内の値とするのが好ましい。このような範囲にナトリウム含量を限定することにより、半導体などの層間絶縁膜材料に用いた場合でも、電気回路などの信頼性を低下させる恐れがない。また、腐食の発生をより効率的に防止しながら、均一な厚さの層間絶縁膜とすることができる。

#### 【0033】膜形成用組成物の調製方法

本発明の膜形成用組成物を調製するに際しては、上記のように、溶媒中、(A)成分を構成する化合物(1)を混合して、水を連続的または断続的に添加して、加水分解し、縮合したのち、(B)成分を添加すればよく、特に限定されない。しかしながら、上記金属キレート化合物とβ-ジケトン類を使用する場合には、組成物を調製後、最後にβ-ジケトンを添加する方法が採用される。

#### 【0034】本発明の組成物の調製法の具体例として

は、下記①～⑥の方法などを挙げることができる。

①化合物(1)および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水および触媒を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、(B)シラン化合物を添加する方法。

②化合物(1)および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水および触媒を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、反応により生じたアルコール成分を減圧除去したのち、(B)シラン化合物を添加する方法。

③化合物(1)および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水および触媒を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、(B)シラン化合物を添加し、反応により生じたアルコール成分を減圧除去する方法。

④化合物(1)および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水および触媒を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、(B)シラン化合物およびβ-ジケトンを添加する方法。

⑤化合物(1)および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水および触媒を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、反応により生じたアルコー

ル成分を減圧除去したのち、(B) シラン化合物およびβ-ジケトンを添加する方法。

⑥化合物(1) および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水および触媒を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、(B) シラン化合物およびβ-ジケトン

を添加したのち、反応により生じたアルコール成分を減

圧除去する方法。

【0037】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。また、このようにして得られる組成物中のポリオルガノシロキサン成分〔(A)~(B)成分〕の重量平均分子量は、通常、1,000~120,000、好ましくは1,200~100,000程度である。

【0038】このようにして得られる本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO<sub>2</sub> ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート法、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられ

る。

【0039】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~1.5μm程度、2回塗りで厚さ0.1~3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは、80~600℃程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンズなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

【0040】このようにして得られる膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れるから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

【0041】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

【0042】重量平均分子量 (M<sub>w</sub>)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム (モデル150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工 (株) 製のSHODEX A-80M (長さ50cm)

測定温度：40℃

流速：1cc/分

【0043】膜厚均一性

膜形成用組成物を、8インチシリコンウエハ上に、スピンコーターを用いて、回転数1,800rpm、20秒の条件で以て塗布した。その後、80℃の温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを5分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、200℃の温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを5分間加熱し、シリコンウエハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計 (Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200) を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の3σを計算し、下記基準で評価した。

○：塗膜の3σが100nm未満

×：塗膜の3σが100nm以上

【0044】塗膜表面硬度

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに450℃の真空オーブン中で500℃で60分基板を焼成した。JIS K5400に準拠した鉛筆硬度により塗膜表面硬度を評価した。

【0045】誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに500℃の真空オーブン中で60分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパッカード (株) 製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメーターを用いて、10kHzにおける容量値から算出した。

【0046】合成例1

メチルトリメトキシシラン169.7gをジアセトンアルコール91gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を50℃に安定させた。次に、酢酸4.4gを溶解させたイオン交換水130gを1時間かけて溶液に添加した。その後、50℃で2時間反応さ

せた後、反応液を室温まで冷却した。この反応液に、ジアセトンアルコール239g添加し、50℃で反応液からメタノールを含む溶液を239gエバポレーションで除去し、反応液(A-1)を得た。この加水分解縮合物の重量平均分子量は、2,300であった。

#### 【0047】合成例2

メチルトリメトキシシラン169.7gとジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート1.1gをメチルイソブチルケトン91gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を50℃に安定させた。次に、イオン交換水130gを1時間かけて溶液に添加した。その後、50℃で2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液に、ジアセトンアルコール239g添加し、50℃で反応液からメタノールを含む溶液を239gエバポレーションで除去し、反応液(A-2)を得た。この加水分解縮合物の重量平均分子量は、3,200であった。

#### 【0048】合成例3

メチルトリメトキシシラン101.8gとテトラメトキシシラン84.7gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル143gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を50℃に安定させた。次に、シュウ酸4.4gを溶解させたイオン交換水70gを1時間かけて溶液に添加した。その後、50℃で2時

間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル234g添加し、50℃で反応液からメタノールを含む溶液を234gエバポレーションで除去し、反応液(B-1)を得た。この加水分解縮合物の重量平均分子量は、3,900であった。

#### 【0049】実施例1

合成例1で得られた反応液(A-1)に、反応溶液(A-1)中の固形分100部に対して20部になるようテトラフェノキシシランを添加した。得られた溶液を十分に攪拌したのち、0.2μm孔径のポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過を行い、スピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の塗膜の膜厚は520nmであり、3σは71nmと良好であった。塗膜の表面硬度を測定したところ、6Hと十分な硬度を有していた。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.75と非常に低い誘電率を示した。

#### 【0050】実施例2~5

合成例1および2で得られた反応液(A-1)および(A-2)と表1に示す(B)成分を使用した以外は、実施例1と同様に塗膜を評価した。評価結果を表1に示す。

#### 【0051】

【表1】

実施例	反応液	(B)成分	添加量(*) (部)	塗膜膜厚 (nm)	塗膜均一性 (3σ) (nm)	塗膜 硬度	誘電率
1	(A-1)	(a)	20	520	○ (71)	6H	2.75
2	(A-1)	(a)	40	480	○ (66)	7H	2.78
3	(A-1)	(b)	20	530	○ (64)	6H	2.72
4	(A-1)	(c)	20	620	○ (80)	7H	2.74
5	(A-2)	(c)	20	580	○ (77)	6H	2.69

【0052】\*) 添加量：反応液中の固形分100部に  
対する(B)成分の添加量

(B)成分：(a)テトラフェノキシシラン

(b)テトラキス(メトキシエトキシ)シラン

(c)重量平均分子量2,000のポリジエトキシシロキサン

#### 【0053】比較例1

合成例1で得られた反応液(A-1)のみを使用した以外は、実施例1と同様に実施例1と同様に塗膜の評価を行った。塗膜の膜厚は470nmで、3σは77nm、誘電率は2.62と良好であったが、得られた塗膜の硬

度は3Hと劣るものであった。

#### 【0054】比較例2

合成例3で得られた反応液(B-1)のみを使用した以外は、実施例1と同様に実施例1と同様に塗膜の評価を行った。塗膜の膜厚は670nm、得られた塗膜硬度は5Hと高い値であったが、塗膜の3σは170nmと塗膜の均一性に劣り、誘電率も3.06と高い値であった。

#### 【0055】

【表2】

21				22			
比較例	反応液	成分	(*)	塗膜膜厚 (nm)	塗膜均一性 (3 $\sigma$ ) (nm)	塗膜 硬度	誘電率
1	(A-1)	-	-	470	○ (77)	3 H	2.62
2	(B-1)	-	-	670	× (170)	5 H	3.06

## 【0056】

【発明の効果】本発明によれば、特定のアルコキシシランの加水分解物および／またはその縮合物と常圧での沸点が300℃以上のシラン化合物を含有させることによ

り、塗布膜における厚さの均一性、塗膜硬度、誘電率特性などのバランスに優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 後藤 幸平  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジエイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J038 DL021 DL022 DL051 DL052  
DL121 DL122 JC32 NA11  
NA17 NA21  
5F058 AA02 AA03 AA06 AA10 AC03  
AC06 AC10 AD01 AF04 AG01  
AH02